المملكة العربية السعودية
مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية
معهد بحوث البتروكيماويات



تكرير البترول

إعداد
د. محمد الكناني
م. سعود الدريس

١٤٣٢هـ - ٢٠١١م

المملكة العربية السعودية
مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية
معهد بحوث البتروكيماويات

تكرير البترول

إعداد
د. محمد الكناني
م. سعود الدريس

١٤٣٢هـ/٢٠١١م

بسم الله الرحمن الرحيم

المقدمة

البترول الخام عبارة عن خلائط معقدة جداً وتتنوع بشكل كبير من منطقة لمنطقة أخرى ومن حقل لحقل آخر، فلكل منها تركيبة فردية خاصة بها ولا يمكن أن تتماثل بدقة مع أي بترول خام وتختلف عن بعضها البعض في الخواص الفيزيائية والكيميائية. وبعض البترول الخام سوائل متحركة وذو لون فاتح والبعض الآخر كثيف أو كثيف جداً أو مواد قطرانية. كما وأن بعض أنواع البترول لها روائح مقبولة والأخرى لها روائح مميزة.

يوجد البترول في مكامن تحت الأرض في بنيان صخرية. ويستخرج من هذه المكامن بواسطة حفر آبار يتدفق منها تحت ضغط المكمن أو بواسطة الضخ الخارجي.

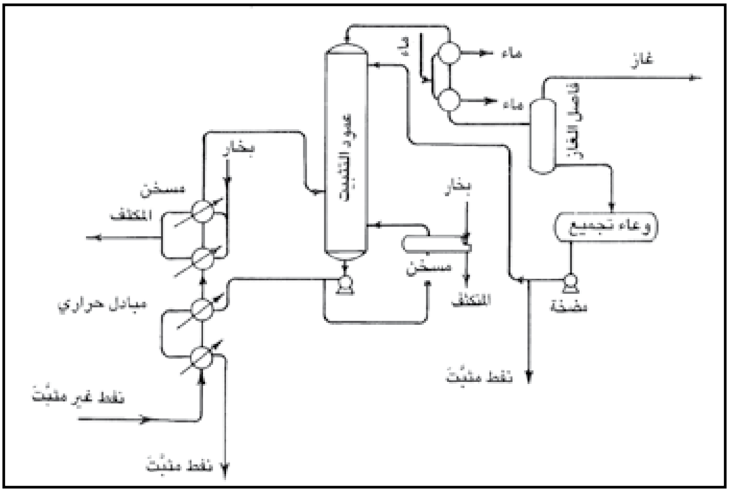
وتعتبر المركبات في الزيت الخام مركبات هيدروكربونية بصفة أساسية، أو تكون هيدروكربونات مستبدلة والتي يكون فيها العنصران الرئيسيان هما الكربون (٨٣-٨٧٪) والهيدروجين (١٠-١٤٪) متحدان مع ثلاثة عناصر أقل أهمية وهي الكبريت (٠،١ إلى ٣٪ ونادراً ما تصل إلى ٧٪) والنتروجين (غالباً أقل من ٠،١ وأحياناً يصل إلى ٢٪) والأكسجين (يصل إلى ١،٥٪).

يخضع البترول الخام قبل البدء في عمليات التكرير إلى عمليات تثبيت و معالجة أولية تشمل إزالة الغازات المذابة و الماء و الأملاح و الشوائب الأخرى مثل الرمل و الطين، يلي ذلك إخضاع البترول إلى عمليات التكرير المختلفة والتي تشتمل على:

- عمليات فيزيائية (التقطير وتثبيت المقطرات الخفيفة و التنقية).
- عمليات كيميائية (تكسير، إعادة تشكيل، وأخرى).

التثبيت

تتم هذه العملية بواسطة فصل الغاز الحر – الموجود فوق طبقة البترول – والغاز المذاب فيه. وتجري هذه العملية عموما في منطقة إنتاج البترول في أجهزة خاصة على عدة مراحل و ذلك بخفض سرعة حركة مزيج البترول والغاز ، كما ويمكن أن تجري هذه العملية أيضا في مصافي تكرير البترول كمعالجة أولية لاستعادة الغاز منه، شكل (١).



شكل(١): مخطط مبسط لتثبيت البترول الخام

المعالجة الأولية

يصاحب البترول عادة عند استخراجه ماء و شوائب أخرى مثل الأملاح – توجد بصورة أساس على شكل كلوريدات مثل كلوريد الصوديوم ، كلوريد الكالسيوم و كلوريد المغنيسيوم – والرمل و الطين ويجب فصل هذه الشوائب قبل بدء عمليات التقطير لأنها تسبب مشاكل كثيرة عند معالجة البترول خاصة في وحدة التكرير، إضافة إلى أنها تؤدي إلى خفض جودة متبقيات التقطير و زيادة نسبة الرماد فيها، و تتم هذه المعالجة كالآتي :

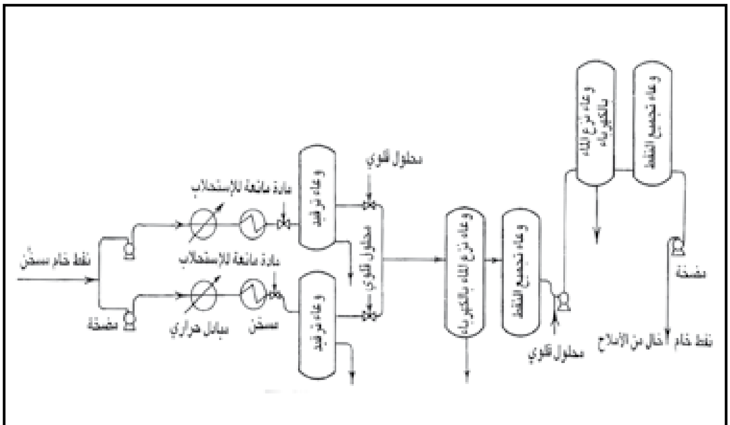
١- إزالة الماء و الشوائب العالقة

يتم إزالة الماء والشوائب العالقة مثل الرمل والطين وغيرها بترقيد البترول الخام في خزانات تعرف بخزانات الترقيد حيث يطفو البترول وتترسب الشوائب في قاع الخزان حيث يمكن إزالتها .

٢- إزالة الأملاح

بعد تنقية البترول من الشوائب تبدأ عملية إزالة الأملاح والتي تتم بعدة طرق منها ما يلي :

- **المعاجلة بمواد كيميائية:** وتشمل المعالجة بالصوابين، الأحماض الدسمة، السلفونات، أو الأغوال ذات الوزن الجزيئي المرتفع لإزالة الاستحلاب الناتج عن المعلقات المائية الملحية في البترول الخام و تحويله إلى معلقات متجمعة يتم فصلها بالترقيد.
- **المعالجة بالمواد الكيميائية والكهرباء:** وتتم بإضافة مواد كيميائية مانعة للإستحلاب لتشكل معلقات يتم فصلها بمعالجة كهربائية وذلك بإخضاعها إلى فرق جهد مرتفع يساعد على إلتحامها مع بعض عند الأقطاب وترسبها، بعد ذلك تجري عملية الترقيد، شكل (٢).
- **المعالجة بالماء الساخن :** وتتم بإضافة الماء الحار عند درجة حرارة ٩٥ إلى ١٥٠°م وضغط يتراوح مابين ٣ إلى ٨ ٪ جو إلى البترول المسخن، بكمية تتراوح ما بين ١٠ إلى ١٥٪ من حجم الزيت حيث يتم استحلاب المزيج لينتقل الملح الى الطور المائي، وبعدها تفصل المعلقات المائية الملحية المعالجة بالماء الساخن عبر أبراج مملوءة بالرمل والحصى.



شكل(٢): مخطط مبسَّط لوحدة نزع الأملاح من البترول الخام بالكهرباء

العمليات الفيزيائية

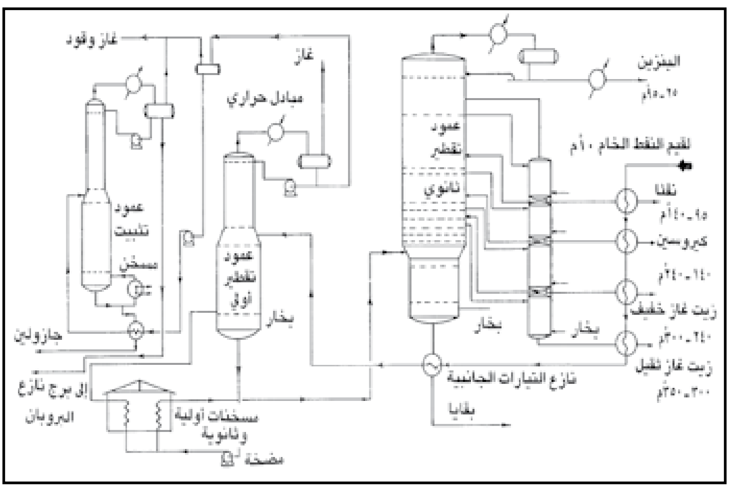
تشمل العمليات الفيزيائية لتكرير البترول عمليات التقطير بأنواعها المختلفة ، وعمليات التنقية بالمذيبات والإدمصاص، ويمكن شرح هذه العمليات فيما يلي :-

- **التقطير**

تعد عملية تقطير البترول الخام الخطوة الأولى في تصنيعه للحصول على المشتقات البترولية بأنواعها المختلفة، وهي أكثر العمليات أهمية في مصفاة تكرير البترول، وتعتمد عملية التقطير على فصل المنتجات البترولية على حسب درجة غليان كل جزء من مكوناته. وفيما يلي شرح موجز لأهم عمليات التقطير المستخدمة في فصل و تنقية المنتجات البترولية وذالك على النحو التالي :-

(أ) التقطير تحت الضغط الجوي :

وتهدف إلى فصل البترول الخام إلى أجزاء مختلفة حسب نطاق درجات غليانها حيث تكون السوائل ذات درجات الغليان المنخفضة أكثر تطايراً من تلك التي لها درجات غليان أعلى. وتشتمل عملية التقطير تحت الضغط الجوي عند ٧٦٠ مم زئبق، شكل (٣) على مراحل رئيسة هي تسخين مبدئي للقيم (Feed Stock) باستخدام مبادلات حرارية ، يليه تسخين باستخدام الأفران الأنبوبية إلى درجة حرارة ٣٠٠ إلى ٤٠٠°م ثم فصل المنتجات الرئيسة في عمود التجزئة الذي قد يصل طوله في



شكل(٣): مخطط مبسَّط لوحدة تقطير للنفط الخام مرتبطة مع وحدة تثبيت.

بعض الوحدات إلى ٤٥ متر و يحتوي على ٣٠ إلى ٥٠ طبقة تجزئة، وبعدها يتم فصل الغازات الناتجة باستخدام أبراج فصل الغازات، وبالتبريد الأولي للمنتجات بوساطة مبدلات حرارية. وتجرى عملية التقطير في أنظمة تقطير مختلفة منها :

١- أنظمة تقطير ذات مرحلة واحدة.

٢- أنظمة تقطير ذات مرحلتين.

٣- ونظام تقطير نفط خام مع وحدة معالجة بالهيدروجين ومجزئ.

يمكن تصنيف نواتج تقطير البترول تحت الضغط الجوي إلى ما يلي :-

- غازات (الميثان، الإيثان، البروبان، البيوتان، البنتان) .
- مقطرات خفيفة (غاز البترول المسيَّل، إيثر بترولي، جازولين، نفثا).
- مقطرات متوسطة (كيروسين، زيت وقود، زيت غاز ، مقطرات شمعية خفيفة) .
- مقطرات ثقيلة (ديزل، زيوت تزييت).
- بقايا (أسفلت، راتنجات، أسفلتينات وسوائل لزجة أو شبة صلبة).

(ب) التقطير تحت ضغط منخفض

تجري هذه العملية عند درجة حرارة أقل من تلك التي تحدث عندها تفاعلات تكسير حراري أو تحطيم وتحت ضغط منخفض يتراوح مابين ٥٠ إلى ١٠٠ مم . زئبق ، وتسمح هذه الطريقة بتقطير المواد في درجة حرارة أقل من درجة غليانها . وتستخدم عملية التقطير تحت الضغط المنخفض للحصول على نواتج أثقل من تلك التي يتم الحصول عليها في عملية التقطير تحت الضغط الجوي ، وتعتمد نواتج هذه العملية على نوع اللقيم وظروف التشغيل ، ومن هذه النواتج زيت غاز ثقيل وزيوت تزييت خفيفة ومتوسطة وثقيلة وشمع وبيتومين.

(ج) تقطير الزيت الخفيف

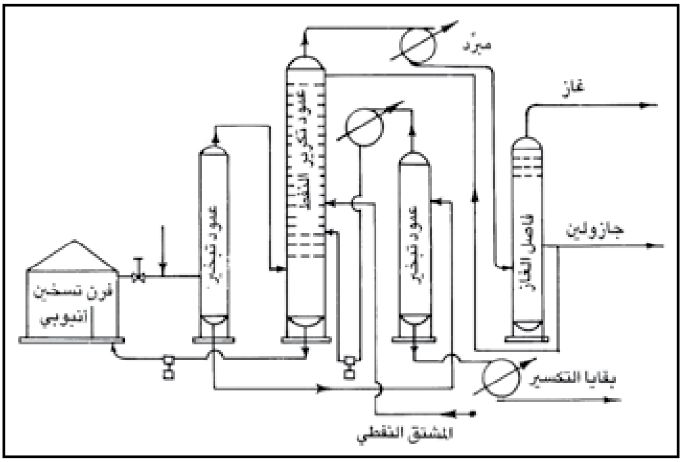
وتتم العملية لتثبيت المقطرات الخفيفة عن طريق فصل الغازات المذابة فيها وتجزئتها إلى أجزاء بدرجات غليان منخفضة، ويتضمن غاز التثبيت جزءًا كبيراً من المركبات الهيدروكربونية المحتوية على ثلاث أو أربع ذرات كربون (C4-C3) وهي تشكل مورداً خصباً للصناعات البتروكيميائية نظراً لاحتوائها على البروبلين والبيوتيلين. تتم هذه العملية في أعمدة تثبيت حيث تنزع المركبات الهيدروكربونية

من C1 إلى C4 من اللقيم، ثم تجزأ هذه المكونات لاستعادة نواتج غاز البترول المسيَّل شكل (LPG)، شكل (٤).

(د) التقطير الآزيوتروبي

وهو عملية فصل مكوني خليط من بعضهما البعض حيث تكون درجة غليان الخليط مختلفة عن درجتي غليان المكونين النقيين وذلك بإضافة مذيب له درجة غليان أقل من درجة غليان المكونين النقيين. وينتج عن ذلك تكوين مزيج آخر مع أحد المكونين ليبقى المكون الآخر الذي يسهل فصله عن الخليط الأصلي بالتقطير، وهناك نوعان من الخلائط الآزيوتروبية هما الخلائط المتجانسة التي تمتزج مكوناتها في الحالة السائلة والخلائط غير المتجانسة التي تنفصل مكوناتها إلى طبقتين غير ممتزجتين عند تكثيف أبخرتها. وتتصف المذيبات المستخدمة في عملية التقطير الآزيوتروبي بالصفات التالية :-

- ذات درجات غليان أقل من درجة غليان جميع مكونات النظام.
- غير فعالة تجاه مكونات النظام.
- ثابتة حرارياً أي غير قابلة للتفكك عند درجات الحرارة المرتفعة .
- ذات انتقائية عالية.
- لا تسبب تآكلاً للوحدات.



شكل(٤): مخطط مبسَّط لوحدة تكسير حراري لمشتق نفطي.

ومن أمثلة المذيبات المستخدمة في عمليات الفصل المختلفة : الأسيتون ، الغول الميثيلي، الأسيتونتريل، ايثيلين جليكول، ثنائي ايثيلين جليكول، ثنائي ميثيل الفورم أميد، الفينول وغيرها من المذيبات الأخرى .

(هـ) التقطير الاستخلاصي

وهو عملية تستخدم لفصل مكونين أو أكثر من بعضهم البعض و ذلك بوساطة مذيب يشبه أحد المذيبات المستخدمة في التقطير الآزيوتروبي ولكن له درجة غليان أعلى من درجات غليان المكونات النقية للمزيج ، ومن أمثلة هذا النوع من التقطير فصل البيوتاديئين عن أجزاء C4 الناتج من عملية التكسير الحراري أو عملية نزع الهيدروجين ، و فصل الآيزوبرين من نواتج عملية نزع الهيدروجين من مزائج الآيزوبنتان و الآيزوأميل، و فصل العطريات عن المركبات الهيدروكربونية المشبعة من نواتج عمليات التكسير الحراري و الأجزاء الناتجة عن إعادة التشكيل الحفزي، كما يمكن بواسطته إجراء التنقية الإنتقائية للزيوت من العطريات و تجزئة العطريات أحادية الحلقة و ثنائية الحلقة و غيرها من عمليات الفصل الأخرى .

عمليات التنقية

عبارة عن عمليات فصل فيزيائية تهدف للحصول على منتجات ذات نوعية جيدة، ومن أمثلة تلك العمليات التقنية بالمذيبات والتقنية بالإدمصاص ، وفيما يلي شرحاً موجزاً لكل منهما :

- **التقنية بالمذيبات** : تعتمد هذه الطريقة على اختلاف درجة ذوبان مجموعات المركبات الهيدروكربونية في المذيبات القطبية المختلفة وذلك حسب نسبة المشتق البترولي إلى المادة المذيبة، ودرجة الحرارة، وطبيعة المذيب، وبنية المركب الهيدروكربوني. وتستخدم هذه العملية لنزع العطريات و الأوليفينات من المنتجات البترولية المعدة لإنتاج زيوت التزييت، واستخلاص العطريات من نواتج عمليات إعادة التشكيل وإضافتها إلى الجازولين لرفع عدد الأوكتان أو استخدامها كمواد أولية في الصناعات البتروكيميائية. كما تستخدم هذه الطريقه لتجزئة الاسفلتينات والمخلفات البترولية، وتنقية زيوت التزييت من العطريات الثقيلة ، ومن اهم المذيبات المستخدمة و الشائعة في هذه العملية الفورفورال والفينول وثنائي كلوروإيثيل الإيثر والنتروبنزين والإيثيلين جليكول.

- **التنقية بالإدمصاص**: وهي عملية فصل فيزيائية يتم فيها دخول بعض جزيئات المادة (سائل – غاز) داخل البنية الشبكية لمادة الإدمصاص بينما تطرد الجزيئات الأخرى إلى الخارج، وتعتمد فعالية الإدمصاص على حجم مسامات سطحها. وفي مجال تنقية المشتقات البترولية يمكن استخدام مواد صلبة ذات مسامية عالية كالسيليكا جل (Silica gel) لفصل العطريات من الهيدروكربونات، الفحم الحيواني المنشط لإزالة المكونات السائلة من المكونات الغازية. ومن مواد الادمصاص الاخرى المناخل الجزيئية والزيولايت، وهي مواد ذات طبيعة إنتقائية تستخدم لفصل البرافينات النظامية عن وقود الجازولين بغية رفع العدد الأوكتاني له.

العمليات الكيميائية

تجرى العمليات الكيميائية على جميع أو بعض المشتقات البترولية الناتجة من وحدات التقطير في مصافي البترول للحصول على منتجات ذات نوعية جيدة تتناسب مع متطلبات الإستخدام، مثل عملية تحسين وإنتاج الجازولين والكيروسين وزيت الغاز وزيوت التزييت ومنتجات هيدروكربونية خفيفة تستخدم كلقائم في وحدات الصناعات البتروكيميائية، ومن هذه العمليات ما يلي :–

- **التكسير الحراري**

وهي عبارة عن عملية كيميائية حرارية تجرى بدون مواد محفزة تحت تأثير درجات حرارة عالية وضغوط مرتفعة، ويتم فيها تكسير البترول الخام الثقيل وبواقي التقطير الناتجة من وحدات التقطير تحت الضغط الجوي وتحت الضغط المنخفض والتي لها درجات غليان مرتفعة (وزن جزيئي مرتفع) الى منتجات لها درجة غليان منخفضة (وزن جزيئي منخفض). وتحدث أثناء التكسير تفاعلات أخرى مثل نزع الهيدروجين من النفثينات ونزع الألكيل من العطريات وتَشَكُّل وإعادة إتحاد جذور حرة (Free Radicals) وإعادة هدرجة ، وتفكك وتكاثف للأوليفينات المتشكلة، وتحلق (Cyclization) مركبات عطرية أحادية الحلقة أو متعددة الحلقات أو تفاعلات تشكل فحم الكوك . وتتوقف تلك التفاعلات على نوع اللقيم المستخدم وظروف التشغيل ونوع المنتج المراد إنتاجه ، ومن امثلة ذلك مايلي:–

- إنتاج جازولين من مشتقات ثقيلة بإستخدام التكسير الحراري في الطور المختلط

عند درجة حرارة من ٣٨٠ إلى ٤٩٠°م وضغط، يزيد على ٢٠ جوي ، وإنتاج أوليفينات وعطريات بإستخدام التكسير الحراري في الطور الغازي عند درجة حرارة من ٥٥٠ إلى ٦٠٠°م وضغط أقل من ٤ جو .

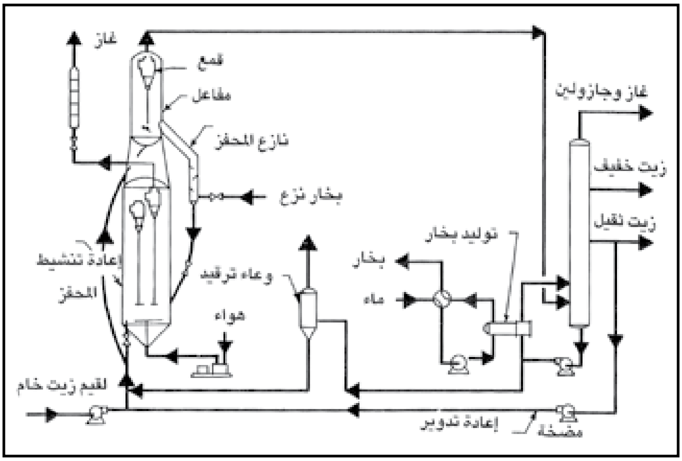
- إنتاج جازولين ومقطرات متوسطة درجة الغليان وغازات أوليفينية بإستخدام التكسير الحراري الإنتقائي لزيت ثقيل عند درجات حرارة تتراوح مابين ٤٨٠ إلى ٥٣٠°م وضغط يتراوح مابين ٢٥ إلى ٤٠ جو ... وهكذا.

- التكسير الحفزي

التكسير الحفزي عملية كيميائية حرارية تتم في وجود مواد محفزة ، وتجرى عند درجات حرارة مرتفعة باستخدام محفزات من السيليكا أو الألومينا أو المغنيسيا . وتهدف هذه العملية أساسا إلى الحصول على نوعية جيدة من الجازولين بعدد أوكتان مرتفع، ومكونات قطرات متوسطة بتحويل زيت الوقود تحت ظروف معينة، وتعد هذه العملية أيضاً إحدى مصادر أجزاء C_3 - C_4 الهامة في الصناعات البتروكيميائية . تجري عملية التكسير الحفزي في مفاعلات ذات الطبقة الثابتة (Fixed Bed) أو ذات الطبقة الفوَّارة (Fluidized Bed) عند درجات حرارة من ٤٥٠ إلى ٥٢٥°م وتحت ضغط يقرب من الضغط الجوي، يكون التفاعل الرئيس في هذه العملية تكسير روابط كربون – كربون في المركبات الهيدروكربونية إلى برافينات ذات ذرات كربون أقل وإلى أوليفينات وتماكب ، ونزع هيدروجين ، وتحلق مؤدية إلى تشكل مركبات عطرية . ويتوقف حدوث هذه التفاعلات على ظروف التشغيل ونوع اللقيم المستخدم والمنتج المرغوب إنتاجه. ويبين شكل (٥) مخططاً مبسطاً لوحدة تكسير محفز بالطور السائل .

- التكسير المهدرج

هو عملية تكسير حراري – بوجود هيدروجين – للأجزاء البترولية من النفثا إلى أجزاء غير القابلة للتقطير بما فيها المقطرات والبقايا الناتجة عن التقطير تحت الفراغ مع هدرجة المركبات الأوليفينة الناتجة عن التكسير تحت ضغط مرتفع. وتهدف هذه العملية إلى انتاج نوعيات جيدة من النفثا ووقود الطائرات وزيوت تزييت، وأحياناً لإنتاج مركبات هيدروكربونية مشبعة لها أوزان جزيئية ودرجات غليان منخفضة ويتم في هذه العملية أيضا نزع الكبريت والنتروجين والأكسجين.



شكل(٥): مخطط مبسَّط لوحدة تكسير محفز بالطور السائل.

وتعد هذه العملية مشابهة لعمليات التكسير الحفزي ولكن الاختلاف الأساس بينهما في أن نسبة التحول العامة للبرافينات فيها أعلى من نسبتها أثناء التكسير الحفزي. وتتم هذه العملية على محفزات ثنائية الوظيفة وفعالة لوسائط النيكل – الكوبالت – الموليبدنوم المحَّملة على السيليكا والألومينا والزيولايت . ويحدث على هذه المحفزات صنفين من التفاعلات هما تفاعلات هدرجة الأوليفينات والمركبات العطرية الحلقية ومركبات الكبريت والنتروجين والأكسجين، تفاعلات تكسير روابط كربون – كربون .

- إعادة التشكيل الحفزي

تستخدم هذه الطريقة للحصول على جازولين السيارات بعدد أوكتان مرتفع أو لإنتاج مركبات هيدروكربونية عطرية مثل البنزين والتولوين والزايلينات ، ومن اللقائم المستخدمة في هذه العملية النفثا أو الجازولين في وجود محفزات عادة ماتكون على نوعين هما حافزات أكسيد الموليبدنوم والكروم المحَّمل على الألومينا ، أو محفزات بلاتين محَّمل على ألومينا . ومن أهم التفاعلات الرئيسة التي تحدث أثناء إعادة التشكيل الحفزي تفاعلات نزع هيدروجين من النفثينات وتفاعلات نزع هيدروجين وتحلق للبرافينات النظامية وتفاعلات تكسير بالهيدروجين للبرافينات وتفاعلات نزع هيدروجين مصحوب بتحول ايزوميري (Isomerization)

للنفثينات وتحول آيزوميري للبرافينات النظامية إلى ايزوبرافينات ونزع كبريت ونيتروجين بالهيدروجين. وتتوقف نوعية النواتج السائلة والغازية في هذه العملية على نوع اللقيم المستخدم وظروف التشغيل، وتجرى العملية عادة تحت ضغط يتراوح ما بين ١٠ إلى ٣٤ جو، ودرجة حرارة من ٤٥٠ إلى ٥٤٠°م ونسبة مولية من الهيدروجين للهيدوكربون من ١:٣ إلى ١:٦٦ .

- **عمليات كيميائية أخرى**

رغم أهمية العمليات المذكورة أعلاه في الصناعات البترولية ولكن هناك عمليات أخرى منها :-

(أ) **التماكب**: هو عملية تحول آيزوميري يتم فيها إعادة ترتيب لهيكل الجزيئة الهيدروكربونية دون تغير في نوع وعدد الذرات المكونة له، ويمكن إستخدام هذه العملية لتحويل البرافين النظامي في الجزء الجازوليني إلى آيزوبرافين لرفع عدد أوكتان الجازولين، وفي هذه الحالة فإن الوحدات المستخدمة في عمليات التماكب لا تختلف كثيرا عن الوحدات المستخدمة في عمليات إعادة التشكيل ، حيث تكون المادة المحفزة المستخدمة في هذه العملية كلوريد الألمنيوم المنشط وحامض الكلور عند درجة حرارة ١٣٠°م وضغط يبلغ حوالي ٥٥ جو.

(ب) **الألكلة**: ويتم فيها إنضمامٍ الأوليفين إلى البرافينات لتشكل آيزوبرافينات ذات أعداد أوكتانية مرتفعة جداً، ويمكن إستخدام هذه العملية لإنتاج جازولين ذو عدد أوكتان مرتفع ، وتتم بوجود مواد محفزة من كلوريد الألومنيوم أو حامض الكبريتيك أو فلوريد الهيدروجين ، وتعتمد ظروف التشغيل على نوع اللقيم والمادة المحفّزة المستخدمة .

(جـ) **البلمرة المحفزة**: ويتم فيها تشَّكل مركبات ثنائية أو متعددة الجزيئة من الأوليفينات ذات الوزن الجزيئي المنخفض ، وتستخدم هذه العملية لتحويل الغازات الناتجة من عمليات تكرير – مثل عمليات إعادة التكسير الحراري والتكسير الوسيطي – والغنية بالأوليفينات إلى جازولين بعدد أوكتان مرتفع. وتجري هذه العملية بوجود مادة محفزة مكونة من حامض الفوسفور المحمَّل على فوسفات النحاس أو الكادميوم عند درجة حرارة تتراوح مابين ١٥٠ إلى ٢٥٠°م وضغط ١٠ إلى ٨٥ جو.

عمليات تنقية أخرى

تخضع المشتقات البترولية لمعالجات أخرى قبل تسويقها كالمعالجة بالأحماض، والقلويات ، وعمليات التحلية، وفصل المواد الشمعية من المقطرات بإستخدام اليوريا ، والمعالجة المانعة بالأكسدة، والمعالجة بالهيدروجين لإزالة مركبات الكبريت.

مع تحيات اللجنة الإعلامية

معهد بحوث البتروكيماويات
مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية
ص.ب ٦٠٨٦ الرياض ١١٤٤٢
هاتف/ ٤٨٨٣٧٧٩ - فاكس/ ٤٨١٣٦٧٠
بريد إلكتروني / papri@kacst.edu.sa

مطابع مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية
رقم الوثيقة / 14P0004-BKT-0001-AR02